

BSKB 103-205-8000

0425-1119P

yui et al.

March 2, 2004

2082

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 3 日

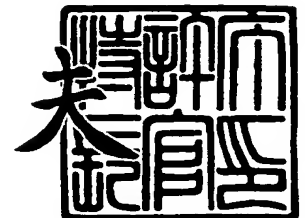
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 5 5 7 1 7
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 5 5 7 1 7]

出 願 人
Applicant(s): 花王株式会社

2 0 0 3 年 9 月 1 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 4 3 7 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 103K0010

【提出日】 平成15年 3月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C11D 1/66

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 湯井 幸治

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 瀧口 整

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 佐瀬 正和

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100087642

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 古谷 聡

 【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

 【識別番号】 100076680

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 200747

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液体洗浄剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非イオン性界面活性剤を含有する光学的等方性の界面活性剤相（以下、界面活性剤相という）が、該界面活性剤相と非相溶性となる量の電解質塩を含有する水溶液相（以下、水溶液相という）中に、前記水溶液相に親和性を有するセグメント（イ）と前記界面活性剤相に親和性を有するセグメント（ロ）とを有するポリマー（以下、乳化剤ポリマーという）により安定化された小滴として存在する乳化組成物と、該乳化組成物中に分散する無機ビルダー粒子とからなる、液体洗浄剤組成物。

【請求項 2】 液体洗浄剤組成物中、乳化組成物が、 0.5 S/m 以上の電導率を有する、請求項 1 記載の液体洗浄剤組成物。

【請求項 3】 液体洗浄剤組成物中、非イオン性界面活性剤の含有量が 10 質量%以上である請求項 1 又は 2 記載の液体洗浄剤組成物。

【請求項 4】 さらに、水酸基含有水溶性有機溶剤を含有する請求項 1～3 いずれかの項記載の液体洗浄剤組成物。

【請求項 5】 乳化剤ポリマーが、ブロック型又はグラフト型ポリマーである、請求項 1～4 いずれかの項記載の液体洗浄剤組成物。

【請求項 6】 乳化剤ポリマーのセグメント（イ）が、カルボキシ基又はその塩を構成単位中に有するポリマー鎖であり、セグメント（ロ）が、非イオン性のポリマー鎖である、請求項 1～5 いずれかの項記載の液体洗浄剤組成物。

【請求項 7】 乳化剤ポリマーが、ポリアルキレングリコールとカルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーとのエステルと、カルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーとの共重合体である請求項 6 記載の液体洗浄剤組成物。

【請求項 8】 乳化剤ポリマーのセグメント（イ）が、カルボキシ基又はその塩を構成単位中に有するポリマー鎖であり、セグメント（ロ）が、炭素数 8～30 の炭化水素基である、請求項 1～4 いずれかの項記載の液体洗浄剤組成物。

【請求項 9】 セグメント（イ）とセグメント（ロ）が、質量比で 30：7

0～95：5である請求項1～8いずれかの項記載の液体洗浄剤組成物。

【請求項10】 無機ビルダー粒子が、アルミノケイ酸塩化合物を含有する、請求項1～9いずれかの項記載の液体洗浄剤組成物。

【請求項11】 非イオン性界面活性剤が、HLB9～16である、請求項1～10いずれかの項記載の液体洗浄剤組成物。

【請求項12】 粘度（25℃）が3000mPa・s以下である、請求項1～11いずれかの項記載の液体洗浄剤組成物。

【請求項13】 前記乳化剤ポリマー、前記電解質塩、前記非イオン性界面活性剤及び水を含有する乳化組成物と、無機ビルダー粒子とを混合する工程を有する、請求項1～12いずれかの項記載の液体洗浄剤組成物の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、繊維製品の洗濯用洗剤、台所用洗剤、住居用洗剤、各種硬質表面等のクリーニング用洗浄剤、液体クレンザー等の幅広い分野で有用な液体洗浄剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

液体洗浄剤は一般に粉末洗浄剤に比べて水への溶解性に優れ、汚れた部分に直接塗布できるという利点を有する。

【0003】

液体洗浄剤中には洗浄の補助効果を有する、アルカリ剤、カルシウム捕捉剤を配合することが望まれている。しかしながら、洗浄力が強い非イオン性界面活性剤を多く配合する液体洗浄剤中にアルカリ剤を高濃度に配合することは、相分離を引き起こすために困難である。濃厚なアルカリ液への非イオン性界面活性剤の溶解を助けるために、りんを含有するアニオン性界面活性剤を併せ用いる事が知られているが、りんを含有する洗浄剤は環境問題を起こし易い。特許文献1には、アルカリ成分、ハイドロトロップ剤及びノニオン性界面活性剤を含有する液体洗浄剤を開示しているが、ハイドロトロップ剤を用いる方法では、洗浄力を得る

のに十分な量のノニオン性界面活性剤を、アルカリ水に、配合することができなかった。

【0004】

特許文献2には、界面活性剤のラメラ小滴とその凝集を解膠するポリマーを含有する液体洗浄剤組成物が開示されており、特許文献3には、電気的伝導率がG相組成物の形成により特徴づけられる第1最小値よりも多く、より高い界面活性剤脱溶解剤濃度での次の最小値よりも少ない量となるような界面活性剤脱溶解剤の濃度を有する、M相やG相を利用する界面活性剤組成物を開示しているが、これらは、界面活性剤の構造化性を利用するものであるため、温度や配合する界面活性剤の組み合わせ等に影響を受け、自由な設計をすることが困難である。

【0005】

本発明の課題は、洗浄力に優れ、取り扱い易い低粘度で、安定性が良好で、安価な、少量の水と混合しても増粘しない液体洗浄剤組成物を提供することにある。

【0006】

【特許文献1】

特開平10-168493号公報

【特許文献2】

特公平7-37635号公報

【特許文献3】

特開平5-209198号公報

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、非イオン性界面活性剤を含有する光学的等方性の界面活性剤相（以下、界面活性剤相という）が、該界面活性剤相と非相溶性となる量の電解質塩を含有する水溶液相（以下、水溶液相という）中に、前記水溶液相に親和性を有するセグメント（イ）と前記界面活性剤相に親和性を有するセグメント（ロ）とを有するポリマー（以下、乳化剤ポリマーという）により安定化された小滴として存在する乳化組成物と、該乳化組成物中に分散する無機ビルダー粒子とからなる

、液体洗浄剤組成物を提供する。

【0008】

また、本発明は、前記乳化剤ポリマー、前記電解質塩、前記非イオン性界面活性剤及び水を含む乳化組成物と、無機ビルダー粒子とを混合する工程を有する、上記本発明の液体洗浄剤組成物の製法を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

〔乳化組成物〕

本発明に用いられる乳化組成物は、非イオン性界面活性剤を含む光学等方性の界面活性剤相が小滴として電解質塩を含む水溶液相中に存在するものであり、水溶液相に親和性を有するセグメント（イ）と界面活性剤相に親和性を有するセグメント（ロ）とを含む乳化剤ポリマーにより安定化されたものである。

【0010】

ここで、光学等方性とは典型的にはクロス偏光間で顕微鏡を通して見たときに、一様に黒く、本質的に特徴のない連続体を示すことであり、X線または中性子回折プロットにおいて、ヘキサゴナル、ラメラ、球晶等の液晶の存在を示唆しないことである。界面活性剤相が光学等方性であればよいが、液体洗浄剤組成物全体が光学等方性であってもよい。光学等方性であることにより、構造体を形成せず、組成物は、低粘度で扱い易いものとなる。

【0011】

液体洗浄剤組成物中、乳化組成物は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上が更に好ましく、95質量%以下が好ましく、90質量%以下が更に好ましい。

【0012】

（界面活性剤相）

界面活性剤相の小滴の粒径は、特に限定されるものではないが、例えば、光学顕微鏡等の測定により、0.1～10 μ mが好ましく、0.1～3.0 μ mが更に好ましい。

【0013】

乳化組成物中、界面活性剤相は、5～80質量%であることが好ましく、10～60質量%であることが更に好ましく、20～60質量%であることが特に好ましい。

【0014】

界面活性剤相は、非イオン性界面活性剤を含有するものであるが、後述する水溶性有機溶剤、他のアニオン性、カチオン性、両性の界面活性剤、香料、水等を含有していてもよい。

【0015】

界面活性剤相の全量を100質量部とすると、界面活性剤相中の界面活性剤の含有量は、乳化状態の安定性の点から、50～100質量部が好ましく、60～100質量部が更に好ましく、70～100質量部が特に好ましい。

【0016】

界面活性剤相の全量を100質量部とすると、界面活性剤相中の非イオン性界面活性剤の含有量は、乳化状態の安定性の点から、50～100質量部が好ましく、70～100質量部が更に好ましく、80～100質量部が特に好ましい。

【0017】

界面活性剤相中の全界面活性剤量を100質量部とすると、界面活性剤相中の非イオン性界面活性剤の含有量は、乳化状態の安定性の点から、40～100質量部が好ましく、50～100質量部が更に好ましく、60～100質量部が特に好ましく、80～100質量部が最も好ましい。

【0018】

全界面活性剤量は、洗浄力の面から、液体洗浄剤組成物中、10質量%以上が好ましく、15質量%以上が更に好ましく、55質量%以下が好ましく、45質量%以下が更に好ましい。

非イオン性界面活性剤量は、洗浄力の面から、液体洗浄剤組成物中、10質量%以上が好ましく、15質量%以上が更に好ましく、50質量%以下が好ましく、40質量%以下が更に好ましい。

【0019】

非イオン性界面活性剤を洗浄剤組成物に配合して用いることは従来から行われており、洗浄力と安定性に優れる点で好適である。

【0020】

非イオン性界面活性剤は、水溶液相中、乳化状態で安定であるためには、水溶液相の電導率、pH等によっても異なるが、DaviesのHLB（新版界面活性剤ハンドブック（工学図書株式会社版）平成3年1月20日発行、235頁、式（5・1・11））で、16以下が好ましく、洗浄力の点から9以上が好ましい。

【0021】

非イオン性界面活性剤として、例えば日本国特許庁公報「周知・慣用技術集（衣料用粉末洗剤）の3章の1」記載の公知の非イオン性界面活性剤を用いることができる。

【0022】

本発明の液体洗浄剤組成物には、特にポリエチレンオキシド及び／又はポリプロピレンオキシド型の非イオン性界面活性剤を使用することが好ましく、とりわけ炭素数8～18を有する直鎖もしくは分岐鎖の第1級又は第2級アルコールにエチレンオキシド（以下、EOと表記する）を平均5～20モル付加したポリオキシエチレンアルキルエーテル並びに前記アルコールにEOを平均5～15モル及びプロピレンオキシド（以下、POと表記する）を平均1～5モル付加したポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル（但し、EOとPOは、ランダム状に付加していてもブロック状に付加していてもよい。）から選択される1種以上を使用することが好ましい。

【0023】

その他の非イオン性界面活性剤として、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、N-ポリオキシエチレンアルキルアミン、蔗糖脂肪酸エステル類、脂肪酸グリセリンモノエステル類、高級脂肪酸アルカノールアミド類、ポリオキシエチレン高級脂肪酸アルカノールアミド類、アミノオキサイド類、アルキルグリコシド類、アルキルグリセリルエーテル類及びN-アルキルグルコンアミド類等も使用することができる。

【0024】

(水溶液相)

乳化組成物中、水溶液相は、好ましい粘度とするために、20質量%以上が好ましく、30質量%以上が更に好ましく、40質量%以上が特に好ましく、95質量%以下が好ましく、90質量%が更に好ましく、80質量%以下が特に好ましい。

【0025】

水の液体洗浄剤組成物中の含有量は、20質量%以上が好ましく、30質量%以上が更に好ましく、60質量%以下が好ましく、50質量%以下が更に好ましい。

【0026】

本発明の液体洗浄剤組成物中、水溶液相には電解質を含有する。洗浄剤組成物中、電解質塩の含有量は、後述する乳化剤ポリマー非存在下では、組成物を、界面活性剤相と水溶液相を非相溶、即ち2相以上の上下の相に分離する量以上である。

【0027】

よって液体洗浄剤組成物中、電解質塩の含有量は、界面活性剤相の組成や非イオン性界面活性剤の種類に依存するが、一般に4質量%以上が好ましく、5質量%以上が更に好ましく、6質量%以上が特に好ましく、50質量%以下が好ましく、32質量%以下が更に好ましく、20質量%以下が特に好ましい。

【0028】

電導率では、乳化組成物の電導率(25℃)は、後述する測定により、0.5 S/m以上が好ましく、1.0 S/m以上が更に好ましい。

【0029】

本発明の液体洗浄剤組成物に用いられる電解質塩として、有機塩、無機塩が挙げられ、無機塩が好ましく、アルカリ金属塩が好ましい。

【0030】

本発明の液体洗浄剤組成物が、繊維製品の洗濯用洗剤、台所用洗剤、住居用洗剤に用いられる場合は、使用時のpHを抑えるためにアルカリ金属(ナトリウム

、カリウム等)の炭酸塩を用いることが好ましい。

【0031】

また、本発明の液体洗浄剤組成物が、各種硬質表面等のクリーニング用洗浄剤、液体クレンザー等に用いられる場合は、前記アルカリ金属の炭酸塩の他、アルカリ金属（ナトリウム、カリウム等）又はアルカリ土類金属の水酸化物を用いることも好ましい。

【0032】

上記以外の無機塩としては典型金属または遷移金属のハロゲン化物、硫酸化物、リン酸化物等が好ましく挙げられる。例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、芒硝等が挙げられる。

これらの無機塩は、単独で用いても良く、2種以上混合して用いても良い。

【0033】

更に、クエン酸、リンゴ酸、フマル酸、コハク酸、マレイン酸等の有機酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩の有機塩を用いてもよい。

【0034】

[乳化剤ポリマー]

本発明では、界面活性剤相が小滴として水溶液相中で安定に乳化存在するために、水溶液相に親和性を有するセグメント（イ）と界面活性剤相に親和性を有するセグメント（ロ）とを有するポリマー（以下、乳化剤ポリマーという）を用いる。乳化剤ポリマーは、乳化安定性の点から、水溶液相と界面活性剤相の両相に親和性を有するセグメントを有さない方が好ましい。

【0035】

乳化剤ポリマーは、液体洗浄剤組成物中、0.01～10質量%が好ましく、0.1～5質量%が更に好ましく、0.5～5質量%が特に好ましい。

【0036】

セグメント（イ）は、ポリマー鎖であることが好ましく、セグメント（ロ）は、ポリマー鎖又は有機基であることが好ましい。

【0037】

ポリマー鎖の場合、親和性を有するとは、当該ポリマー鎖と本質的に同じ構成

の重量平均分子量 2000～5 万程度のポリマー又は前記ポリマー鎖を有するモノマーが対象となる相中に溶解又は均一分散することをいい、具体的には、当該ポリマー又はモノマーを、対象となる相中に 5 質量%の濃度で混合し、60℃で 30 分間攪拌後、室温（25℃）に戻し、静置 1 時間後に、目視において、沈殿や分離層が生じないことで、前記ポリマー又はモノマーが溶解又は均一分散することを確認できる。

【0038】

有機基の場合、親和性を有するとは、有機基を有する任意のモノマーが対象となる相中に溶解又は均一分散することをいい、具体的には、当該モノマーを、対象となる相中に 5 質量%の濃度で混合し、60℃で 30 分間攪拌後、室温（25℃）に戻し、静置 1 時間後に、目視において、沈殿や分離層が生じないことで、前記モノマーが溶解又は均一分散することを確認できる。

【0039】

水溶液相と界面活性剤相は、本発明の組成から無機ビルダー粒子等の固体成分及び乳化剤ポリマーを除いて混合した時に、分離する上層（界面活性剤相）と下層（水溶液相）を用いることが出来る。

【0040】

（セグメント（イ））

セグメント（イ）は、アニオン性基又はその塩を構成単位中に有するポリマー鎖であることが好ましく、カルボキシ基又はその塩を構成単位中に有するポリマー鎖であることが更に好ましく、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基又はこれらの塩が含まれていても良い。

【0041】

このようなポリマー鎖は、カルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーの（共）重合体〔（共）重合体は、単一重合体又は共重合体のことをいう〕が好ましい。モノマーとしては例えば、（メタ）アクリル酸〔（メタ）アクリル酸は、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの混合物のことをいう〕及びその塩類、スチレンカルボン酸及びその塩類、マレイン酸系モノマー〔無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、並びにマレイン酸モノアミド又はそれらの 2

種類以上からなる混合物]及びその塩類並びにイタコン酸及びその塩類等であり、これらから選ばれる1種以上を用いることができる。

【0042】

スルホン酸基又はその塩を有する部位には、スルホン酸基又はその塩を有するビニルモノマーの(共)重合体が好ましい。モノマーとしては例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-アルキル(炭素数1~4)プロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のスルホン酸モノマー等が挙げられ、これらから選ばれる1種以上を用いることができる。

リン酸基もしくはホスホン酸基又はその塩を有する部位には、リン酸基又はその塩を有するビニルモノマーの(共)重合体が好ましい。

【0043】

モノマーとしては例えば、(メタ)アクリロイルオキシアルキル(炭素数1~4)リン酸、ビニルホスホン酸等が挙げられる。

【0044】

これらの塩類としては、金属、アンモニウム、総炭素数1~22のアルキルもしくはアルケニルアンモニウム、炭素数1~22のアルキル若しくはアルケニル置換ピリジニウム、総炭素数1~22のアルカノールアンモニウム、又は塩基性アミノ酸等が挙げられ、ナトリウム、カリウムの様なアルカリ金属塩が好ましい。

【0045】

(セグメント(ロ))

セグメント(ロ)は、(ロ1)非イオン性のポリマー鎖、(ロ2)有機基が挙げられる。

【0046】

非イオン性のポリマー鎖としては、下記モノマー群(ロ1-1)~(ロ1-8)から選ばれるモノマー由来の構成単位を有するもの、又は下記ポリマー(ロ1-9)~(ロ1-11)が好ましく挙げられる。

【0047】

(ロ1-1) 炭素数1~22の無置換もしくは置換の、飽和もしくは不飽和アルキル基またはアラルキル基を有するビニルエーテル類。例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等が好ましい。

【0048】

(ロ1-2) 無置換、あるいは窒素上に炭素数1~12の飽和もしくは不飽和のアルキル基またはアラルキル基を有する置換(メタ)アクリルアミド類。例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等が好ましい。

【0049】

(ロ1-3) N-ビニル脂肪族アミド類。例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド等が好ましい。

【0050】

(ロ1-4) 炭素数1~22の無置換もしくは置換の、飽和もしくは不飽和アルキル基またはアラルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル類。例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル等が好ましい。

【0051】

(ロ1-5) アルキレンオキサイド類。例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等が好ましい。

【0052】

(ロ1-6) 環状イミノエーテル類。例えば2-メチル-2-オキサゾリン、2

ーフェニルー2ーオキサゾリン等が好ましい。

【0053】

(ロ1-7) スチレン類。例えば、スチレン、4-エチルスチレン、 α -メチルスチレン等が好ましい。

【0054】

(ロ1-8) ビニルエステル類。例えば、酢酸ビニル、カプロン酸ビニル等が好ましい。

【0055】

(ロ1-9) 2価アルコールと2価カルボン酸とから成るポリエステル類。例えば、ポリエチレングリコールとテレフタル酸、あるいは1,4-ブタンジオールとコハク酸の重縮合物等が好ましい。

【0056】

(ロ1-10) ポリアミド類。例えば、N-メチルバレロラクタムの開環重合物が好ましい。

【0057】

(ロ1-11) ポリウレタン類。例えば、ポリエチレングリコール、ヘキサメチレンジイソシアナート、及びN-メチルジエタノールアミンまたは1,4-ブタンジオールの重付加物等が好ましい。

【0058】

これらの中では、アルキレンオキサイドを重合して得られるアルキレンオキシ基を構成単位とするポリマー鎖が特に好ましい。

【0059】

アルキレンオキシ基を構成単位とするポリマー鎖の場合、ポリマー鎖(ロ)において、アルキレンオキシ基は、エチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基が好ましく、エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基は、それぞれホモポリマーでも、ブロック、ランダムのコポリマーでもよい。ポリマー鎖(ロ)の平均重合度は40～200が好ましく、液体洗浄剤組成物の安定性から80～150が更に好ましい。アルキレンオキシ基の末端は、限定されず、水酸基を有していてもよく、炭化水素基を有して、例えば、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基等

のエーテル結合となってもよい。炭化水素基としては、好ましくは炭素数 1～12 のアルキル基である。更に好ましくは 1～3 のアルキル基である。

【0060】

(ロ2) 有機基

有機基としては、好ましくは炭素数 8～30、更に好ましくは炭素数 12～22 の炭化水素基であり、特に好ましくはこれら炭素数を有する直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基である。このような炭化水素基は、当該炭化水素基を有するモノマーにより導入される。かかるモノマーとしては以下のもの挙げられる。

【0061】

(ロ2-1) 炭素数 8～30、好ましくは炭素数 12～22 の飽和もしくは不飽和アルキル基またはアラルキル基を有する (メタ) アクリル酸エステル。例えば、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸ミリスチル、(メタ) アクリル酸セチル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸ベヘニル、ステアリルオキシポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル等が挙げられる。

【0062】

(ロ2-2) 窒素に結合した飽和もしくは不飽和の炭素数 8～30、好ましくは炭素数 12～22 のアルキル基またはアラルキル基を、1又は2有する置換 (メタ) アクリルアミド。例えば、N-ラウリル (メタ) アクリルアミド、N-ジオクチル (メタ) アクリルアミド等が挙げられる。

【0063】

(ロ2-3) 炭素数 8～30、好ましくは炭素数 12～22 の飽和もしくは不飽和アルキル基またはアラルキル基を有するビニルエーテル。例えば、ラウリルビニルエーテル、ミリスチルビニルエーテル、パルミチルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等が挙げられる。

【0064】

本発明において、乳化剤ポリマーは、セグメント (イ) が、カルボキシ基又はその塩を構成単位中に有するポリマー鎖であり、セグメント (ロ) が、非イオン

性のポリマー鎖又は炭素数 8 ～ 30 の炭化水素基であることが好ましく、セグメント (イ) が、カルボキシ基又はその塩を構成単位中に有するポリマー鎖であり、セグメント (ロ) が、アルキレンオキシ基を構成単位とするポリマー鎖を有するポリマーが、特に好ましい。

【0065】

セグメント (イ) とセグメント (ロ) の質量比は、 $(イ) / (ロ) = 30 / 70 \sim 95 / 5$ が好ましく、 $35 / 65 \sim 90 / 10$ が更に好ましく、 $40 / 60 \sim 90 / 10$ が特に好ましい。この範囲内では、乳化安定性がよい。

【0066】

セグメント (イ)、セグメント (ロ) を有する乳化剤ポリマーは、好ましくはブロック型又はグラフト型ポリマーであり、更に好ましくはグラフト型ポリマーである。

【0067】

ブロック型又はグラフト型ポリマーの合成法は特に限定されず、公知の方法を選択できる。なかでも、液体洗浄剤組成物を構成する液体の一種類以上を溶媒として、ポリマー鎖中にアゾ基を有するマクロアゾ開始剤を用いてビニル系モノマー等を重合する方法 (マクロアゾ開始剤法)、ポリマー鎖の一端に重合性基を有する化合物を使用する方法 (マクロモノマー法)、ポリマーの存在下にモノマーを改めてラジカル重合し、新たに生成するポリマー鎖が、連鎖移動反応によって予め共存させたポリマー鎖に連結するようにする方法 (連鎖移動法) 及びポリマー鎖中の官能基にもう 1 種のポリマー末端を反応させてグラフト化させる方法が好ましい。

【0068】

本発明に用いられる乳化剤ポリマーの好ましい例として、下記のものが挙げられ、1.、6. が特に好ましい。

【0069】

1. ポリアルキレングリコールとカルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーとのエステル (好ましくはモノエステル) と、カルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーとの共重合体

ポリアルキレングリコール（メタ）アクリル酸エステルとカルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーとの共重合体が更に好ましく、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリル酸エステルと（メタ）アクリル酸又はその塩との共重合体が特に好ましい。例えば、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステルと（メタ）アクリル酸又はその塩との共重合体、ポリ（エチレングリコール／プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリル酸エステルと（メタ）アクリル酸又はその塩との共重合体等が、好ましく挙げられる。

【0070】

2. 反応性不飽和基（ラジカル重合可能な不飽和基）を有するポリアルキレングリコールエーテルとカルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーとの共重合体

反応性不飽和基を有するポリアルキレングリコールエーテルと（メタ）アクリル酸又はその塩及び／又はマレイン酸系モノマーとの共重合体が好ましい。例えば、ポリエチレングリコールアリルエーテルとマレイン酸（又はその塩）との共重合体が挙げられる。

【0071】

3. ポリアルキレングリコールにカルボキシ基を有するモノマー又はその塩をグラフトした共重合体

例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール又はポリ（エチレングリコール／プロピレングリコール）中でアクリル酸とマレイン酸又はそれらの塩とをラジカル重合して得られるグラフトポリマーが好ましく挙げられる。

【0072】

4. ポリアルキレングリコールマクロアゾ開始剤を使用してカルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーの（共）重合体

好ましくは（メタ）アクリル酸又はその塩をラジカル重合して得られるブロックポリマーが挙げられる。

【0073】

5. カルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーの重合体と、末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールを脱水反応によって連結して得られるグラフ

トポリマー

好ましくは、ポリ（メタ）アクリル酸又はその塩と、末端に水酸基を有するポリエチレングリコールを脱水反応によって連結して得られるグラフトポリマーが挙げられる。

【0074】

6. カルボキシ基又はその塩を有するビニルモノマーと、炭素数8～30の炭化水素基を有するビニルモノマーとの共重合体

（メタ）アクリル酸又はその塩と炭素数8～30のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体が、好ましく挙げられる。

【0075】

その他、本発明の効果を損なわない範囲で、これら1.～6.で示したモノマーに、共重合しうるモノマーを共重合してもよい。例えば次のようなモノマーが挙げられる。

【0076】

（1a）スルホン酸基を有するビニルモノマー類。例えばスチレンスルホン酸および／又はその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸および／又はその塩、（メタ）アリルスルホン酸および／又はその塩等が好ましい。

【0077】

（2a）カチオン基を有するビニルモノマー類。例えば塩化2-（（メタ）アクリロイルオキシ）エチルトリメチルアンモニウム、塩化ビニルベンジルトリメチルアンモニウム、エチル硫酸2-（（メタ）アクリロイルオキシ）エチルジメチルエチルアンモニウム、塩化3-（（メタ）アクリルアミド）プロピルトリメチルアンモニウム、塩化ジアリルジメチルアンモニウム等が好ましい。

【0078】

（3a）炭素数1～22の無置換もしくは置換の、飽和もしくは不飽和アルキル基またはアラルキル基を有するビニルエーテル類。例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等が好ましい。

【0079】

(4 a) 無置換、あるいは窒素上に炭素数 1 ~ 12 の飽和もしくは不飽和のアルキル基またはアラルキル基を有する置換 (メタ) アクリルアミド類。例えば、(メタ) アクリルアミド、N-メチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N-エチル (メタ) アクリルアミド、N-*t*-ブチル (メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロイルモルホリン、2- (N, N-ジメチルアミノ) エチル (メタ) アクリルアミド、3- (N, N-ジメチルアミノ) プロピル (メタ) アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド等が好ましい。

【0080】

(5 a) N-ビニル脂肪族アミド類。例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド等が好ましい。

【0081】

(6 a) スチレン類。例えば、スチレン、4-エチルスチレン、 α -メチルスチレン等が好ましい。

【0082】

(7 a) ビニルエステル類。例えば、酢酸ビニル、カプロン酸ビニル等が好ましい。

【0083】

本発明に用いられる乳化剤ポリマーの重量平均分子量は、後述する測定法において、好ましくは 100 万以下、さらに好ましくは 1000 ~ 50 万、特に好ましくは 5000 ~ 30 万である。

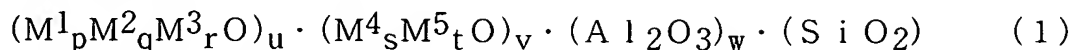
【0084】

[無機ビルダー粒子]

本発明の液体洗浄剤組成物中、無機ビルダー粒子の比率は、合計で 5 質量%以上が好ましく、10 質量%以上が更に好ましく、50 質量%以下が好ましく、40 質量%以下が更に好ましい。この範囲内では、洗浄力が高く、分散安定性も優れている。無機ビルダー粒子は、アルミノケイ酸塩化合物であることが好ましい。

【0085】

アルミノケイ酸塩化合物としては、一般式(1)で表されるアルミノケイ酸塩化合物の1種類以上が好ましい。



[式中、 M^1 、 M^2 、 M^3 はそれぞれNa、K又はHを示し、 M^4 及び M^5 はそれぞれCa又はMgを示す。 p 、 q 及び r はそれぞれ0～2の数(但し $p+q+r=2$)、 s 及び t はそれぞれ0～1の数(但し $s+t=1$)、 u は0～1、好ましくは0.1～0.5の数、 v は0～1、好ましくは0～0.1の数、 w は0～0.6、好ましくは0.1～0.5の数を示す。]

【0086】

このようなアルミノケイ酸塩化合物として、例えば、一般的に洗浄剤に配合されている各種ゼオライトのタイプA、X、Pが挙げられ、特にタイプAが好適である。ゼオライトは高いカチオン交換能を有するため非常に優れた洗浄剤用ビルダーであり、これを配合すると、洗浄剤組成物の洗浄力が大きく高められるため好ましい。このようなゼオライトには、例えば東洋曹達(株)から市販されているトヨビルダーが挙げられる。また後述する本発明の洗浄剤組成物の製造工程において微粉碎しやすく、それによって分散安定性が高められる点から、特開平2001-139322号公報の方法で製造された微粒子ゼオライトを用いることも好ましい。一般に市販ゼオライトは約20%程度の水分を含有している。この水分が、組成物に含有させたい水分量を上回る場合には、このような市販ゼオライトを450～600℃で焼成して水分を除去した後、使用することが好ましい。

【0087】

無機ビルダー粒子の平均粒子径は、20 μ m以下が好ましく、10 μ m以下が更に好ましく、0.1 μ m以上が好ましく、1 μ m以上が更に好ましい。ここで平均粒子径とは、堀場製作所製レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置LA-920(相対屈折率:1.2、温度:20℃、水中)で測定した、体積基準粒子径の平均粒子径のことであり、以後断りのない限りこれを意味する。

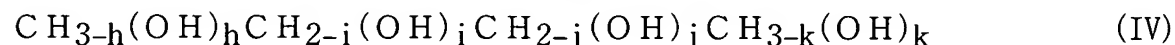
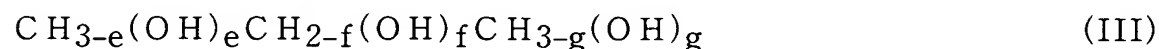
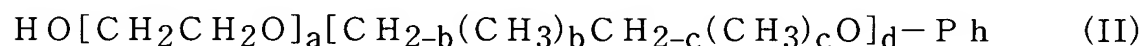
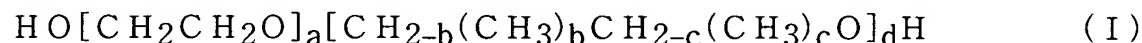
【0088】

[水酸基含有水溶性有機溶剤]

水酸基含有水溶性有機溶剤は、界面活性剤相の光学的等方性を安定にし、界面活性剤相が小滴として水溶液相中で安定に分散するために用いられ、更に乳化剤ポリマーを製造する際、重合溶剤の一部として用い、乳化剤ポリマーの分子量を調整する役割を担わせることもできる。水酸基含有水溶性有機溶剤は、界面活性剤相に含有されるが、一部水溶液相に含有されていてもよい。

【0089】

水酸基含有水溶性有機溶剤は特に限定されないが、一般式 (I) 及び／又は (II) 及び／又は (III) 及び／又は (IV) にて表記されるものが好ましい。



(式中、a は平均値として 1 ~ 120、d は平均値として 0 ~ 30 の数を示す。但し、 $a > d$ である。b, c, e, f, g, h, i, j, k は、それぞれ 0 又は 1 の整数を表す。但し、 $b + c = 1$ 、 $e + f + g = 2$ 又は 3、 $h + i + j + k = 2$ である。Ph はフェニル基である。)

【0090】

具体的には、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類、多価アルコール類のモノー、ジー又はトリールアルキルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイド／プロピレンオキサイド共重合体等のグリコール類、グリコール類のモノアルキルエーテル、モノアリールエーテル特にモノフェニルエーテル等が挙げられる。これら水酸基含有水溶性有機溶剤は 1 種又は 2 種以上の混合物として配合される。

【0091】

本発明の液体洗浄剤組成物中、水酸基含有水溶性有機溶剤の比率は 0 ~ 45 質量% が好ましく、2 ~ 30 質量% が更に好ましく、3 ~ 20 質量% が特に好まし

い。

【0092】

[その他の成分]

(1) アニオン性界面活性剤

本発明の液体洗浄剤組成物には、例えば日本国特許庁公報「周知・慣用技術集（衣料用粉末洗剤）の3章の1」記載の公知のアニオン性界面活性剤を使用することができる。リン酸塩型及び／又はカルボン酸塩型のアニオン性界面活性剤に関しては、好適に配合される。

具体的には、モノアルキル又はアルケニルリン酸塩及び脂肪酸塩から選ばれる1種以上のアニオン性界面活性剤が好ましい。

【0093】

これらのアニオン性界面活性剤の対イオンとして、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、エタノールアミン類等のアミンがプロトン化された陽イオン、第4級アンモニウム塩及びそれらの混合物等が挙げられる。アニオン性界面活性剤を配合する場合は、酸型で配合し、別途アルカリ（例えばエタノールアミン等）を添加するような方法を用いてもよい。

【0094】

本発明の液体洗浄剤組成物中、アニオン性界面活性剤の比率は0～10質量%が好ましく、0～5質量%が更に好ましく、0～3質量%が特に好ましい。

【0095】

(2) カチオン性界面活性剤

本発明の液体洗浄剤組成物には、例えば日本国特許庁公報「周知・慣用技術集（衣料用粉末洗剤）の3章の1」記載の公知のカチオン性界面活性剤を使用することができ、例えばベンザルコニウム型等の4級アンモニウム塩が好適に配合される。

【0096】

(3) 双性界面活性剤

本発明の液体洗浄剤組成物には、例えば日本国特許庁公報「周知・慣用技術集（衣料用粉末洗剤）の3章の1」記載の公知の双性界面活性剤を使用することが

でき、例えばアルキルベタイン型双性界面活性剤等が好適に配合される。

【 0 0 9 7 】

本発明の洗浄剤組成物中、全界面活性剤量を１００質量部とすると、非イオン性界面活性剤は、４０～１００質量部が好ましく、５０～１００質量部が更に好ましく、６０～１００質量部が特に好ましく、８０～１００質量部が最も好ましい。

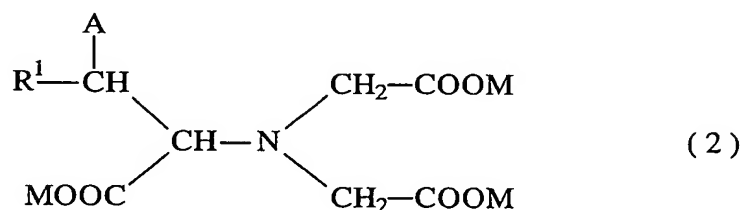
【 0 0 9 8 】

(4) 有機ビルダー

本発明の液体洗剤組成物は、液体乳化組成物に溶解する又は／及び溶解しない公知の有機ビルダーも含有することが出来る。具体的には、クエン酸、こはく酸、マロン酸等の多価カルボン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、下記一般式（２）で表わされるメチルグリシン二酢酸三ナトリウム、アスパラギン酸-N、N-二酢酸四ナトリウム、セリン二酢酸三ナトリウム、グルタミン酸二酢酸四ナトリウム、エチルグリシン二酢酸三ナトリウム等のアミノポリ酢酸、ポリアクリル酸、アクリル酸／マレイン酸共重合体等の高分子多価カルボン酸が挙げられ、これらはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、置換アンモニウム塩等の塩の形態が好ましい。有機ビルダーの比率は液体洗剤組成物中 0～15.0 質量%が好ましく、更に 1.0～10.0 質量%が好ましく、特に 2.0～7.0 質量%が好ましい。

【 0 0 9 9 】

【化 1】



【 0 1 0 0 】

〔式中、 R^1 は $-(CH_2)_n-A$ であり、 A は H 、 OH 、 $COOM$ であり、 M は H

、Na、K、NH₄であり、nは0～5の数を示す。]

【0101】

(5) その他の有機溶剤

その他、前記した水酸基含有水溶性有機溶剤以外の有機溶剤として、アルキルアミン、脂肪族アミン、脂肪族又は芳香族カルボン酸のアミド又はアルキルエステル類、低級アルキルエステル、ケトン、アルデヒド、グリセリド等が配合される。液体乳化組成物中、その他の有機溶剤の比率は、洗浄力及び洗浄剤組成物のコンパクト化の点から、0～50質量%が好ましく、更に0～20質量%、特に0～10質量%が好ましい。

【0102】

(6) 漂白剤

本発明の液体洗浄剤組成物は、漂白剤を含有することも好ましい。漂白剤は、無機過酸素漂白剤、又は無機過酸素漂白剤と漂白活性化剤を組み合わせる用いることができる。

【0103】

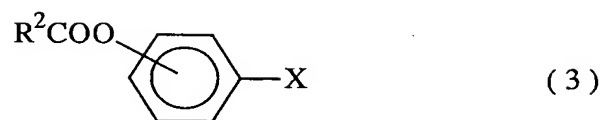
無機過酸素漂白剤として、アルカリ金属の過ホウ酸塩、過炭酸塩、過ケイ酸塩、過リン酸塩が挙げられ、特に過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウム等が好ましい。また製品の分散安定性を高める上で、特開平11-279593号公報第2頁第2欄13～44行に挙げられるような、カルボン酸系ポリマー及び／又は多価カルボン酸により被覆されている過炭酸塩を用いることができる。

【0104】

無機過酸素漂白剤と漂白活性化剤とを組み合わせる用いる場合、漂白活性化剤は通常過酸を形成する反応性アシル基を1つ以上有する有機化合物であり、無機過酸素漂白剤単独で使用するよりも、漂白作用がより有効となる。漂白活性化剤の構造は特に限定されないが、一般式(3)で表されるものが好ましい。

【0105】

【化 2】



【0106】

[式中、 R^2 は炭素数1～15の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を示し、Xは COO M又は SO_3M （ここで、Mは水素原子、アルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子）を示す。]

【0107】

一般式(3)で表される漂白活性化剤は、一般式(3)において、 R^2 が炭素数7～11の直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、Xが COOH 又は SO_3Na であるものが好ましい。このような漂白活性化剤として、ラウロイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、デカノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクタノイルオキシベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウロイルオキシ安息香酸、デカノイルオキシ安息香酸、オクタノイルオキシ安息香酸等を挙げることが出来る。

【0108】

その他一般の洗浄剤に用いられる、公知のケイ酸塩、メタケイ酸塩等の洗剤用ビルダーを任意に配合することが出来る。これらはアルカリ金属塩であることが好ましい。例えばトリポリリン酸塩、ピロリン酸塩等のリン酸塩、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）又はそれらの塩も用いることができる。また、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロース等のポリマー、ポリビニルピロリドン等の色移り防止剤、プロテアーゼ、セルラーゼ、リパーゼ等の酵素、塩化カルシウム、ギ酸、ホウ酸等の酵素安定化剤、p-トルエンスルホン酸、m-キシレンスルホン酸、安息香酸等の相調整剤、シリコーン等の消泡剤、ブチルヒドロキシル

エン、ジスチレン化クレゾール、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の酸化防止剤、香料成分、染料、蛍光染料、顔料等を必要に応じて含んでも良い。

【0109】

[液体洗浄剤組成物]

本発明の液体洗浄剤組成物は、界面活性剤相が小滴として水溶液相中に安定に乳化分散した乳化組成物と、該乳化組成物中に分散する無機ビルダー粒子からなるものであり、乳化剤ポリマーにより安定化されたものである。従って、乳化剤ポリマーの少なくとも一部は、界面活性剤相と水溶液相の界面に存在すると考えられる。

【0110】

液体洗浄剤組成物の電解質塩の含有量を調節することで、界面活性剤相と水溶液相が、乳化剤ポリマー非存在下では、非相溶の状態にすることができる。

また、界面活性剤相よりも水溶液相の質量が多いことが好ましい。

【0111】

本発明の洗浄剤組成物中、無機ビルダー粒子は、安定に分散しているが、これは、無機ビルダー粒子と小滴として安定化された界面活性剤相との相互作用により分散安定化するものと推察される。更に、直接的又は間接的に乳化剤ポリマーも無機ビルダー粒子の安定化に寄与しているものと考えられる。

【0112】

従って、本発明の液体洗浄剤は、安定な分散性を有する。安定な分散性とは、本発明の液体洗浄剤組成物を製造後、室温（25℃）で1ヶ月保存した後の体積分離率が5%以下であることを示す。体積分離率は、固体分散質が沈降分離して上部に生じる透明な液相部分の体積が、組成物全体積に占める割合のことである。具体的には、後述の方法により測定する。

【0113】

また、本発明の液体洗浄剤組成物において、無機ビルダー粒子と乳化剤ポリマーの質量比は、無機ビルダー粒子の分散安定性から、乳化剤ポリマー／無機ビルダー粒子＝1／80～1／4が好ましく、1／60～1／5が更に好ましく、1／40～1／8が特に好ましい。

【0114】

本発明の液体洗浄剤組成物は、作業性を向上するために、後述の実施例の方法により測定される粘度が25℃において3000mPa・s以下であることが好ましく、2000mPa・s以下であることがさらに好ましい。液体洗浄剤組成物の飛散を防止し、無機ビルダー粒子の安定性を高めるために、10mPa・s以上が好ましく、50mPa・s以上が更に好ましい。

【0115】

本発明の液体洗浄剤組成物は、洗浄性を高めるためにアルカリ性であることが好ましく、pH(20℃)は、後述の実施例の測定方法により、7～14が好ましく、9～13が更に好ましい。

【0116】(追加)

本発明の液体洗浄剤組成物は、安定な分散性を有する。安定な分散性とは、本発明の液体洗浄剤組成物を製造後、室温(25℃)で1週間、好ましくは1ヶ月保存した後の体積分離率が5%以下であることが好ましい。体積分離率は、乳化物が分離して上層及び／又は下層に生じる透明又は半透明な液相部分の体積が、組成物全体積に占める割合のことである。具体的には、後述の実施例の方法により測定する。

【0117】

[製造方法]

本発明の液体洗浄剤組成物の製造には、全成分を混合、攪拌する方法を用いても良いが、均一、安定な液体洗浄剤組成物を得るため、次の方法を用いることが好ましい。即ち、乳化剤ポリマー、電解質塩、非イオン性界面活性剤、水、好ましくは水溶性有機溶剤及び他の界面活性剤等を混合した乳化液と、無機ビルダー粒子を混合する製法である。更に好ましくは、乳化剤ポリマー、電解質塩、水及び好ましくは水溶性有機溶剤混合液中に、非イオン性界面活性剤を添加し、攪拌混合することで乳化液とし、更に無機ビルダー粒子を混合する方法が好ましい。

【0118】

無機ビルダー粒子を混合する際、予め水系スラリーにて湿式粉碎してから混合しても良い。水系スラリーとは、水を主成分とする液体乳化組成物中に、無機ビ

ルダー粒子を含有するものである。

【0119】

攪拌、混合する方法としては、公知の方法が用いられるが、高攪拌力のホモミキサー、ディスパー、ホモジナイザー等を用いることが好ましい。更に、液体ジェット相互作用室を有する粉碎機（例えばマイクロフライディックス社製マイクロフライダイザー）、超音波分散器などを用いても良い。

【0120】

水系スラリーにおける湿式粉碎法としては、ストーンミル、コロイドミル、ケーデーミル、スラッシャーミル、ハイスピードディスパーサー、メディアミル、ロールミル、ニーダー、エクストルーダー、液体ジェット相互作用室を有する粉碎機（例えばマイクロフライディックス社製マイクロフライダイザー）、超音波分散器などが挙げられるが、とりわけメディアを用いる湿式粉碎、例えばサンドミル、サンドグライNDER、湿式振動ミル、アトライター等を用いる方法が粉碎効率の点から好適である。メディアとしてチタニア、ジルコニア等、公知の材質を適用することができる。

【0121】

【実施例】

分子量の測定はゲル浸透型液体クロマトグラフィー（GPC）によって行い、合成例1～3、7のポリマーに関しては次の条件を用いた。溶離液及び添加塩類はいずれも液体クロマトグラフィー用のグレードの試薬から調製した。

【0122】

カラム：東ソー（株）製 G4000PWXL+G2500PWXLの2本、
溶離液：0.2Mリン酸緩衝液（pH6.9）／アセトニトリル＝9／1（容量比）、
検出器：示差屈折率計、
温度：40℃、
標準：ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、
測定濃度：5mg/ml、
注入量：100μl

【0123】

合成例 4～6 のポリマーに関しては次の条件を用いた。

カラム：東ソー（株）製 α -M + α -M の 2 本、

溶離液：60 mmol/L 燐酸、50 mmol/L の LiBr/DMF、

検出器：示差屈折率計、

温度：40℃、

標準：ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、

測定濃度：5 mg/ml、

注入量：100 μ l

【0124】

合成例 1：合成ポリマー溶液（1）[ポリエチレングリコール（EO 付加モル数 90）モノメタクリル酸エステル/メタクリル酸＝50/50（質量比）共重合体] の合成例

イオン交換水 122 g、プロピレングリコール 122 g を窒素雰囲気下で 80℃ に昇温したところに、ポリエチレングリコール（EO 付加モル数 90）モノメタクリル酸エステル（NK-エステル M-900 G、新中村化学（株）製）150 g、メタクリル酸 150 g、2-メルカプトエタノール 4.2 g をイオン交換水 50 g とプロピレングリコール 100 g の混合液に溶解したものと、過硫酸ナトリウム 4.2 g、35% 過酸化水素水 1.7 g をイオン交換水 50 g に溶解したものとを、80～85℃ に保ちながら、別々に 2 時間かけて滴下し、その後 80℃ に保ちながらさらに 4 時間攪拌を続けた。これを冷却して合成ポリマー溶液（1）を得た。得られた合成ポリマーの GPC 測定の結果、重量平均分子量は 4.6 万（ポリエチレングリコール換算）であった。

【0125】

合成例 2：合成ポリマー溶液（2）[ポリエチレングリコール（EO 付加モル数 90）モノメタクリル酸エステル/メタクリル酸/スチレンスルホン酸ナトリウム＝50/30/20（質量比）共重合体] の合成例

プロピレングリコール 14.1 g を窒素雰囲気下で 80℃ に昇温したところに、ポリエチレングリコール（EO 付加モル数 90）モノメタクリル酸エステル（

NK-エステルM-900G、新中村化学(株)製) 50 g、メタクリル酸30 g、2-メルカプトエタノール0.5 g、スチレンスルホン酸ナトリウム20 gをイオン交換水48.9 gとプロピレングリコール60 gの混合液に溶解したものと、過硫酸ナトリウム1.1 g、35%過酸化水素水0.44 gをイオン交換水25 gに溶解したものとを、80~85℃に保ちながら、別々に2時間かけて滴下し、その後80℃に保ちながらさらに4時間撹拌を続けた。これを冷却して合成ポリマー溶液(2)を得た。得られた合成ポリマーのGPC測定の結果、重量平均分子量は8.7万(ポリエチレングリコール換算)であった。

【0126】

合成例3: 合成ポリマー溶液(3) [ポリエチレングリコール(EO付加モル数90)モノメタクリル酸エステル/メタクリル酸=43/57(質量比)共重合体]の合成例

イオン交換水16.6 g、プロピレングリコール16.6 gを窒素雰囲気下で80℃に昇温したところに、ポリエチレングリコール(EO付加モル数90)モノメタクリル酸エステル(NK-エステルM-900G、新中村化学(株)製)67.9 g、メタクリル酸90 g、2-メルカプトエタノール2.5 gをイオン交換水50 gとプロピレングリコール100 gの混合液に溶解したものと、過硫酸ナトリウム2.5 g、35%過酸化水素水1.0 gをイオン交換水50 gに溶解したものとを、80~85℃に保ちながら、別々に2時間かけて滴下し、その後80℃に保ちながらさらに4時間撹拌を続けた。これを冷却して合成ポリマー溶液(3)を得た。得られた合成ポリマーのGPC測定の結果、重量平均分子量は4.1万(ポリエチレングリコール換算)であった。

【0127】

合成例4: 合成ポリマー分散液(4) [ラウリルメタクリレート/アクリル酸=12.5/87.5(質量比)共重合体]の合成例

イオン交換水7.1 g、イソプロピルアルコール2.4 gを窒素雰囲気下で80℃に昇温したところに、ラウリルメタクリレート(花王(株)製エキセパールL-MA)15.4 g、アクリル酸135 gをイオン交換水173 gとイソプロピルアルコール200 gの混合液に分散したものと、過硫酸ナトリウム2.0 g

をイオン交換水 49 g に溶解したものとを、80～85℃に保ちながら、別々に 3 時間かけて滴下し、その後 80℃に保ちながらさらに 4 時間攪拌を続けた。次にエバポレーターにてイソプロピルアルコールとイオン交換水の混合液を留去したところ、固形分濃度 45.0% の合成ポリマー分散液 (4) を得た。得られた合成ポリマーの GPC 測定の結果、重量平均分子量は 1.0 万 (ポリエチレングリコール換算) であった。

【0128】

合成例 5: 合成ポリマー分散液 (5) [2-エチルヘキシルオキシポリプロピレングリコール (PO 付加モル数 6) ポリエチレングリコール (EO 付加モル数 8) モノメタクリル酸エステル/メタクリル酸 = 30/70 (質量比) 共重合体] の合成例

イオン交換水 31.2 g、イソプロピルアルコール 31.2 g を窒素雰囲気下で 80℃に昇温したところに、2-エチルヘキシルオキシポリプロピレングリコール (PO 付加モル数 6) ポリエチレングリコール (EO 付加モル数 8) モノメタクリル酸エステル (日本油脂 (株) 製ブレンマー 50 POEP 800 B) 42.9 g、アクリル酸 100 g、2-メルカプトエタノール 2.83 g をポリプロピレングリコール 51.8 g に溶解したものと、過硫酸ナトリウム 5.76 g をイオン交換水 51.8 g に溶解したものとを、80～85℃に保ちながら、別々に 2 時間かけて滴下し、その後 80℃に保ちながらさらに 1 時間攪拌を続けた。これを冷却して合成ポリマー溶液 (5) を得た。得られた合成ポリマーの GPC 測定の結果、重量平均分子量は 1.4 万 (ポリエチレングリコール換算) であった。

【0129】

合成例 6: 合成ポリマー分散液 (6) [ステアрилオキシポリエチレングリコール (EO 付加モル数 30) モノメタクリル酸エステル/メタクリル酸 = 45/55 (質量比) 共重合体] の合成例

イオン交換水 18.5 g、イソプロピルアルコール 19.0 g を窒素雰囲気下で 80℃に昇温したところに、ステアрилオキシポリエチレングリコール (EO 付加モル数 30) モノメタクリル酸エステル (日本油脂 (株) 製ブレンマー PSE 1300) 40.9 g、アクリル酸 50 g、2-メルカプトエタノール 0.9

5 g をプロピレングリコール 70 g に溶解したものと、過硫酸ナトリウム 2.89 g をイオン交換水 26 g に溶解したものとを、80～85℃に保ちながら、別々に2時間かけて滴下し、その後80℃に保ちながらさらに1時間攪拌を続けた。これを冷却して合成ポリマー溶液（6）を得た。得られた合成ポリマーのGPC測定の結果、重量平均分子量は1.5万（ポリエチレングリコール換算）であった。

【0130】

合成例7：ポリメタクリル酸水溶液の合成

2-プロパノール 810 g とイオン交換水 540 g との混合物を窒素雰囲気下で83℃に昇温し攪拌しているところに、メタクリル酸 443.7 g をイオン交換水 810 g に溶解したものと、過硫酸ナトリウム 98.2 g をイオン交換水 530 g に溶解したものとを、それぞれ2時間かけて同時に滴下した。滴下中も攪拌液の内温を81～83℃に保ち、滴下後は81～83℃で5時間攪拌を続けた。その後大気圧下でさらに加熱して2-プロパノールを留出させ、蒸気温度が上昇しなくなる（101℃付近）まで留出を行ってから室温に戻し、ポリメタクリル酸を33%含む水溶液 1640 g を得た。得られた合成ポリマーのGPC測定の結果、重量平均分子量は4.2万（ポリエチレングリコール換算）であった。

【0131】

（1）液体洗浄剤組成物の調製

実施例1

第一工程：300 mL ビーカーに合成ポリマー溶液（1）2.3 g、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（BDGと略す）38 g、プロピレングリコール 8.8 g、イオン交換水 9.9 g を入れ、攪拌して均一溶液とした。そこに炭酸ナトリウム 14 g をイオン交換水 94 g に溶解させた液を混合攪拌し、均一溶液を得た。

【0132】

第二工程：第一工程で得られた均一溶液に、非イオン性界面活性剤（1）35.5 g、非イオン性界面活性剤（2）11.8 g、アニオン性界面活性剤 1.8 g を混合した均一溶液を投入し、懸濁液を得た。

【0133】

第三工程：第二工程で得られた懸濁液を特殊機化工業（株）製ホモミキサーを用いて乳化した。条件は9000 rpm、5分間で行った。得られた乳化液は均一であり、B型粘度計（ロータ：No. 2、回転数：60 rpm）で測定したところ、70 mPa・sであった。（東亜電波工業（株）製デジタル電導率計CM-40 Vを用いて電導率（25℃）を測定したところ、1.5 S/mであった。）

【0134】

第四工程：第三工程で得られた乳化液にゼオライト（1）32.4 gを投入し、ホモミキサーを用いて攪拌（6000 rpm、5分間）して液体洗浄剤組成物を得た。この液体洗浄剤組成物を一部採取して、水で希釈し、粒径を粒度分布測定装置（堀場製作所製、LA-910、相対屈折率：1.2、温度20℃）により測定したところ、平均粒径は4.5 μmであった。更にB型粘度計（ロータ：No. 2、回転数：30 rpm）で測定したところ、740 mPa・sであった。

【0135】

実施例 2

第一工程：300 mLビーカーに合成ポリマー溶液（1）4.4 g、プロピレングリコール 9.2 gを入れ、攪拌して均一溶液とした。そこに炭酸カリウム 39 gをイオン交換水 77 gに溶解させた液を混合攪拌し、均一溶液を得た。

【0136】

第二工程：第一工程で得られた均一溶液に、非イオン性界面活性剤（1）47 g、非イオン性界面活性剤（2）18 g、アニオン性界面活性剤 2.6 gを混合した均一溶液を投入し、懸濁液を得た。

【0137】

第三工程：第二工程で得られた懸濁液を特殊機化工業（株）製ホモミキサーを用いて乳化した。条件は9000 rpm、5分間で行った。得られた乳化液は均一であり、B型粘度計（ロータ：No. 2、回転数：60 rpm）で測定したところ、68 mPa・sであった。（東亜電波工業（株）製デジタル電導率計CM

－40 Vを用いて電導率（25℃）を測定したところ、3.4 S/mであった。
)

【0138】

第四工程：第三工程で得られた乳化液にゼオライト（1）52 gを投入し、ホモミキサーを用いて攪拌（8000 rpm、5分間）して液体洗浄剤組成物を得た。この液体洗浄剤組成物を一部採取して、水で希釈し、粒径を粒度分布測定装置（堀場製作所製、LA-910、相対屈折率：1.2、温度20℃）により測定したところ、平均粒径は4.5 μmであった。更にB型粘度計（ロータ：No. 2、回転数：30 rpm）で測定したところ、460 mPa・sであった。

【0139】

実施例 3、4、5、6、7、8

表1に示す配合量で、実施例2と同様の手順で液体洗浄剤組成物を得た。

尚、実施例8の第三工程において、第二工程で得られた懸濁液を特殊機化工業（株）製ホモミキサーを用いて乳化（3000 rpm、10分間）し、得られた乳化液の光学顕微鏡写真から、界面活性剤相が乳化していることが示された。その様子を図1に示す。図1中、円形に見えるのが界面活性剤相であり、該界面活性剤相をとりまいて水溶液相が連続して存在することが確認できる。

【0140】

（2）評価

得られた液体洗浄剤組成物について以下の評価を行った。結果を表1に示す。

【0141】

（体積分離率）

目盛り付きガラス製沈降管に、深さ30 cmとなるように液体洗浄剤組成物を満たして密栓し、各サンプルを25℃の室内で1ヶ月間静置保存した。保存終了後のサンプルの透明液相と固体分散相の境界線を目視で判断し、相分離して上層部に生じた透明液体相の厚み x (cm) を測定した。体積分離率 y (%) を、次式 (V) により求め、以下の基準で評価した。

$$y = (x / 30) \times 100 \quad (V)$$

○：体積分離率 5%未満

△：体積分離率 5 % 以上 10 % 未満

×：体積分離率 10 % 以上

【0142】

(粘度の測定方法)

200 mL ビーカーに液体洗浄剤組成物 200 g を満たし、東京計器 (株) 製 B 型粘度計により、No. 2 (又は 3) のローターを粘度に応じて 6 ~ 60 r / min の速度条件 (25℃) において測定した。

【0143】

(pH の測定方法)

200 mL ビーカーに液体洗浄剤組成物 200 g を満たし、株式会社堀場製作所製 pH メータ D-24 を用いて計測 (20℃) した。実施例 8 の pH は、11 であった。

【0144】

(増粘試験)

50 mL のサンプル管に液体洗浄剤組成物 40 g を満たし、イオン交換水 2 g を加え、蓋を閉め手で振とうした。その後、東京計器 (株) 製 B 型粘度計により、No. 2 又は 3 のローターを用いて 60 r / min の速度条件 (25℃) において粘度を測定した。イオン交換水をその後、2 g ずつ 10 g になるまで添加し、毎回同様の測定を行った。測定結果を、以下の基準で評価した。

○：水混合後の粘度が 500 mPa · s 未満

△：水混合後の粘度が 500 mPa · s 以上 5000 mPa · s 以下

×：水混合後の粘度が 5000 mPa · s を超える

実施例 2 及び 8 の増粘試験結果は、○であった。

【0145】

比較例 1

合成例 (4) で得られた合成ポリマー分散液 (4) 4.44 g とイオン交換水 69.56 g を混合した液に四ホウ酸ナトリウム十水和物 7 g、グリセロール 10 g、炭酸ナトリウム 12 g を投入して攪拌混合した。得られた白濁液に、非イオン界面活性剤 (1) 30.8 g、アルキル (炭素数 12) ベンゼンスルホン酸

ナトリウム（花王（株）製ネオペレックス No. 6）41 g、オレイン酸ナトリウム 15 g、ラウリン酸ナトリウム 10.2 g を加えて、ホモミキサーを用いて攪拌（8000 rpm、5 分間）し、乳化液を得た。乳化液は、増粘し、ゲル状となった。

【0146】

比較例 2

実施例 2 において、ポリマー溶液を添加しないことを除いて、同様に配合した。第三工程終了後、30 分静置した所、上下に分離した。

【0147】

【表 1】

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
第一工程 配合成分	合成ポリマー溶液(1)	0.9	1.8						1.8
	合成ポリマー溶液(2)			2.0					
	合成ポリマー溶液(3)				2.0				
	合成ポリマー分散液(4)					2.2			
	合成ポリマー分散液(5)						2.2		
	合成ポリマー分散液(6)							2.5	
第二工程 配合成分	水溶性有機溶剤(1)	15.5							
	水溶性有機溶剤(2)	3.6	3.7	3.6	3.6	4.2	3.6	3.2	3.6
	炭酸ナトリウム	5.6							
	炭酸カルシウム		15.7	15.7	15.7	15.6	15.6	15.6	15.6
	イオン交換水	42.1	30.8	30.7	30.7	30.0	30.7	30.8	30.7
	非イオン性界面活性剤(1)	14.4	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	18.7
第四工程 配合成分	非イオン性界面活性剤(2)	4.8	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
	アニオン性界面活性剤	0.7	1	1	1	1	1	1	1
	無機ヒルター粒子	13.1	20.9	20.1	20.11	20.8	20.9	20.8	20.8
	ゼオライト								
	香料								0.3
	蛍光染料								0.1
体積分離率		○	○	○	○	○	○	○	○
粘度 (mPa・s/25°C)		740	460	-	746	742	1300	875	462

配合成分 (質量比)

【0 1 4 8】

- * 非イオン性界面活性剤（１）：エマルゲン 1 0 8（花王（株）製）
- * 非イオン性界面活性剤（２）：エマルゲン L S - 1 0 6（花王（株）製）
- * 水溶性有機溶剤（１）：ブチルジエチレングリコール
- * 水溶性有機溶剤（２）：プロピレングリコール
- * アニオン性界面活性剤：アルキルの炭素数 1 0 ～ 1 4 の脂肪酸
- * 合成ポリマー溶液（１）：合成例 1 で合成したポリマー溶液
- * 合成ポリマー溶液（２）：合成例 2 で合成したポリマー溶液
- * 合成ポリマー溶液（３）：合成例 3 で合成したポリマー溶液
- * 合成ポリマー分散液（４）：合成例 4 で合成したポリマー分散液
- * 合成ポリマー分散液（５）：合成例 5 で合成したポリマー分散液
- * 合成ポリマー分散液（６）：合成例 6 で合成したポリマー分散液
- * ゼオライト：ゼオビルダー社製 A 型ゼオライト
- * 蛍光染料：チバスペシャリティーケミカルズ社製チノパール C B S - X

【0 1 4 9】

実施例の液体洗浄剤組成物は、何れも十分な洗浄力を有する。また、実施例 2 と比較例 1 について以下の偏光顕微鏡による観察を行った。

【0 1 5 0】

（偏光顕微鏡観察）

実施例 2 の第三工程で得られた乳化液を下記の方法で偏光顕微鏡観察したところ、光学的等方性であることが確認された。比較例 1 で得られた乳化液に関して同様に偏光顕微鏡観察したところ、光学的異方性を有することが確認された。

【0 1 5 1】

偏光顕微鏡観察は、スライドグラスに液滴を 1 滴垂らし、カバーグラスでカバーした。株式会社ニコン製偏光顕微鏡 M I C R O P H O T - S A を用いて行った（2 5℃）。

【0 1 5 2】

〔各セグメントの親和性の試験〕

<参考例：ポリマー鎖の親和性の試験>

前記実施例 4、5 で用いた乳化剤ポリマーについて、ポリマー鎖の水溶性相と界面活性剤相に対する親和性を確認した。すなわち、実施例 4、5 の組成物から、当該乳化剤ポリマー及び無機ビルダー粒子を除いた組成で組成物を調製した。該組成物は、電解質塩を含有する水溶液相（下層）と非イオン性界面活性剤相を含有する界面活性剤相（上層）に分離した。

【0153】

実施例 4、5 のポリマーについて、ポリマー鎖と本質的に同じ構成の下記の重量平均分子量のポリマー又はポリマー鎖を有するモノマーを、5 質量%の濃度で対象となる相中に混合し、60℃で30分間攪拌後、室温（25℃）に戻し、静置1時間後の溶解性によってポリマー鎖の親和性を確認した。表2中、○は溶解、×は不溶を意味する。

【0154】

【表2】

ポリマー又はモノマー	相	
	水溶液相	界面活性剤相
ポリアクリル酸	○	×
ポリメタクリル酸溶液	○	×
ポリエチレングリコール(EO付加モル数90) モノメタクリル酸エステル	×	○
ラウリルメタクリレート	×	○

【0155】

- * ポリアクリル酸：和光純薬工業（株）製、試薬1級、平均分子量25000
- * ポリメタクリル酸溶液：合成例7で得られたポリメタクリル酸水溶液
- * ポリエチレングリコール（EO付加モル数90）モノメタクリル酸エステル：新中村化学（株）製NK-エステルM-900G
- * ラウリルメタクリレート：花王（株）製エキセパールL-MA
- * 水溶液相、界面活性剤相：ポリマー溶液とゼオライトを除く実施例4と同様

の組成で各成分を混合し、24時間放置して2層に分離させて得た。上層が非イオン性界面活性剤を含有する界面活性剤相、下層が電解質塩を含有する水溶液相である。

【0156】

【発明の効果】

本発明の液体洗浄剤組成物は、水溶液相に親和性を有するセグメント（イ）と界面活性剤相に親和性を有するセグメント（ロ）を有する乳化剤ポリマーによって、該ポリマー無しでは相分離する界面活性剤相が小滴として水溶液相中に安定に乳化され、更に無機ビルダーが分散安定化したものであり、容易に洗濯槽に注入され、迅速に洗浄用水に溶解される。

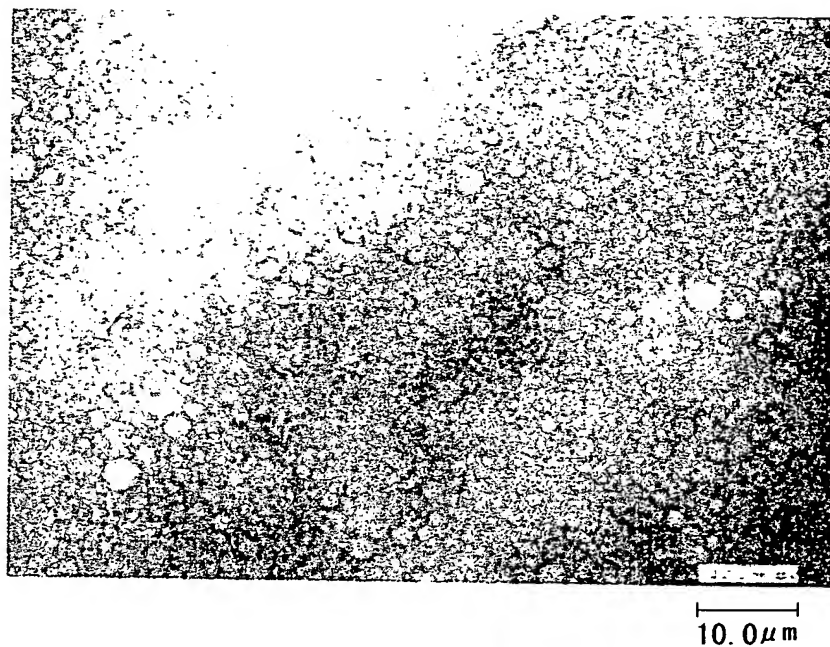
【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例8で得られた乳化液の光学顕微鏡写真である。

【書類名】 図面

【図 1】



BEST AVAILABLE COPY

出証特 2003-3074370

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安定性、流動性に優れ、安価な、少量の水と混合しても急激な増粘を起こさない液体洗浄剤組成物を提供する。

【解決手段】 非イオン性界面活性剤を含有する光学的等方性の界面活性剤相（以下、界面活性剤相という）が、該界面活性剤相と非相溶性となる量の電解質塩を含有する水溶液相（以下、水溶液相という）中に、前記水溶液相に親和性を有するセグメント（イ）と前記界面活性剤相に親和性を有するセグメント（ロ）とを有するポリマーにより安定化された小滴として存在する乳化組成物と、該乳化組成物中に分散する無機ビルダー粒子とからなる、液体洗浄剤組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 5 5 7 1 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 9 1 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号

氏 名

花王株式会社